

# Die Geschwindigkeit katalysierter Hydrierungen. V

Von

A. KAILAN und O. ALBERT

Laboratorium für chemische Technologie des I. chemischen Laboratoriums der Universität Wien

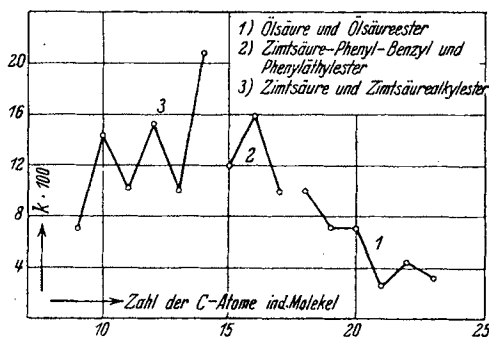
Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 7. 7. 1938. Vorzulegen in der Sitzung am 10. 11. 1938)

In Fortsetzung der seit einer Reihe von Jahren<sup>1</sup> ausgeführten Versuche über die Anlagerungsgeschwindigkeit von Wasserstoff an Äthylen-Doppelbindungen unter dem Einfluß von Katalysatoren werden die nachstehend mitgeteilten Ergebnisse erhalten<sup>2</sup>.

Dabei wurde die in der Arbeit des einen von uns mit F. HARTEL benutzte und beschriebene Apparatur verwendet. Auch die Ausführung der Hydrierungen und Messungen geschah in der dort beschriebenen Weise, soweit nachstehend nichts anderes angegeben wird.

Der Katalysator (meist 0·5—0·7 g) wurde mit der zu hydrierenden Substanz (durchwegs 10 g) bei 760 mm Druck und 180° in einer 200 cm<sup>3</sup> fassenden Birne aus Jenauer Glas mit einer 200 Touren je Minute machenden Schüttelmaschine mit Wasserstoff geschüttelt. Die Hydrierungsgeschwindigkeit wurde durch Messung der Wasserstoffaufnahme von 5 zu 5 Minuten ermittelt.



<sup>1</sup> Mh. Chem. 58 (1931) 307—368 (mit H. C. HARDT); 59 (1932) 16—43 (mit J. KÖBERGER); 62 (1933) 90—100 (mit O. HUBER); 70 (1937) 329—373 (mit F. HARTEL); bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 140 (1931) 307—368, 444—471; 141 (1932) 852—862; 146 (1937) 329—373.

<sup>2</sup> Die diesbezüglichen Versuche sind durchwegs von Herrn O. ALBERT ausgeführt worden.

Der Katalysator wurde aus von TH. SCHUCHARDT bezogenem Nickelformiat, durch so langes Erhitzen im Wasserstoffstrom in einem elektrischen Ofen auf 350° hergestellt, bis es vollständig zum metallischen Nickel reduziert war. Es wurde der mit einer Bleiacetat- und einer Kaliumpermanganatlösung gereinigte und mit Chlorcalcium getrocknete Bombenwasserstoff verwendet.

Von den bei den nachstehenden Versuchen verwendeten Substanzen wurden von der Heilmittelstelle bezogen: Öl- (Sdp.<sub>15</sub> 233°), Zimt- (Schmp. 133°), Nonylsäure (Sdp.<sub>780</sub> 253°), Nonylsaures Methyl (Sdp.<sub>756</sub> 213°), Äthyl (Sdp.<sub>757</sub> 217°), zimtsaures Benzyl (Schmp. 50°).

Von KAHLBAUM wurden bezogen: Zimtsaures Methyl (Sdp.<sub>760</sub> 260°), Äthyl (Sdp.<sub>755</sub> 271°).

Nach der von KOBERGER<sup>3</sup> angegebenen Methode wurden hergestellt: Ölsanres Methyl (Sdp.<sub>11</sub> 205°), Äthyl (Sdp.<sub>11</sub> 230°), n-Propyl (Sdp.<sub>11</sub> 228°), n-Butyl (Sdp.<sub>15</sub> 224°), i-Amyl (Sdp.<sub>15</sub> 238°), Nonylsaures n-Propyl (Sdp.<sub>11</sub> 111°) wurden durch Veresterung mit Chlorwasserstoff als Katalysator gewonnen, zimtsaures n-Propyl (Sdp.<sub>750</sub> 279°), n-Butyl (Sdp.<sub>12</sub> 169°), i-Amyl (Sdp.<sub>13</sub> 183°) und n-Hexyl (Sdp.<sub>12</sub> 194°) wurden durch mehrstündiges Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff in das erhitzte Säurealkoholgemisch erhalten.

Die Nonylsäure (Sdp.<sub>20</sub> 173°) wurde nach HARDING und WEITZMANN<sup>4</sup> hergestellt:

100 g Malonsäure werden in 160 g Pyridin gelöst, darauf wird stark geschüttelt und nicht über 40° erwärmt. Nach völliger Auflösung werden 100 g Önanthol zugegeben, wobei sofort weiße Kristalle auszufallen beginnen. Man läßt 36 Stunden stehen und erhitzt dann 2 Stunden auf dem Wasserbade, gießt dann in Wasser und säuert mit Salzsäure an, wobei sich die Säure als Öl über der wäßrigen Schicht abscheidet. Das Öl wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung öfters mit Wasser gewaschen und schließlich wird mit Sodalösung geschüttelt, letztere vom Äther getrennt und mit Schwefelsäure angesäuert, wobei sich die Säure als Öl abscheidet, das abgetrennt und mit Calciumchlorid getrocknet wird. Bei längerem Stehen über Calciumchlorid scheidet sich eine talgartige Substanz, anscheinend ein Polymeres der Nonylsäure ab, das sich aber bei der Destillation im Vakuum wieder spaltet. Nonylsaures Methyl (Sdp.<sub>21</sub> 115°), Äthyl (Sdp.<sub>20</sub> 130°) und Propyl (Sdp.<sub>24</sub> 150°) wurden durch Veresterung mit Chlorwasserstoff gewonnen.

Zur Herstellung von zimtsaurem Phenyl (Schmp. 73°) wurden je 1 Mol Zimtsäure und Phenol mit etwas Xylol angeteigt, dann 1/2 Mol Phosphoroxchlorid dazu gegeben und auf dem Wasserbade erhitzt, bis keine HCl-Entwicklung mehr auftrat. Darauf wurde das Xylol mit Wasserdampf übergetrieben, und der Rückstand unter ständigem Umschütteln mit Sodalösung gewaschen. Ist alles neutralisiert, so fällt der Ester in fester Form aus. Er wird abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert.

In ähnlicher Weise wurden zimtsaures o-Kresyl (Schmp. 84°), m-Kresyl (Schmp. 64°), p-Kresyl (Schmp. 99°), o-Chlorphenyl (Schmp. 84°), m-Chlorphenyl

<sup>3</sup> L. c.

<sup>4</sup> J. chem. Soc. London 97, 301.

(Schmp. 65°) und p-Chlorphenyl (Schmp. 102°) hergestellt, während zimtsaures Phenyläthyl (Schmp. 51°) durch Veresterung mit Schwefelsäure als Katalysator gewonnen wurde.

Da es unmöglich ist, immer einen Katalysator von derselben Wirksamkeit herzustellen, wurde mit jedem neuen Katalysator immer wieder die Hydrierungsgeschwindigkeit der Ölsäure gemessen und die monomolekularen Konstanten auf den Wert  $k$   $1000 \cdot 10^{-5}$  (für Minuten und BRIGGSsche Logarithmen) für Ölsäure bezogen. Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Verbindungen sind also durchwegs untereinander vergleichbar. So findet man die nachstehenden reduzierten Mittelwerte der Hydrierungsgeschwindigkeitskonstanten ( $k_m$ ), eingeklammert daneben stehen die von HARTEL (l. c.) bei den Ölsäureestern gleichfalls mit Nickel (aus Formiat) ohne Trägersubstanz, bei den Zimtsäureestern aber mit Nickel auf Kieselgur als Katalysator gefundenen und gleichfalls auf  $k_m = 1000 \cdot 10^{-5}$  für Ölsäure reduzierten Werte: Ölsäure 1000 (1000), ölsaures Methyl 725 (774), Äthyl 715 (856), n-Propyl 260 (326), n-Butyl 450 (458), i-Amyl 320 (354), Zimtsäure 719 (877), zimtsaures Methyl 1450 (2840), Äthyl 1020 (715), n-Propyl 1540 (2880), n-Butyl 1000 (2400), i-Amyl 2090 (4240), Phenyl 1200 (1560), Benzyl 1600 (1940), Phenyläthyl 1000, o-Kresyl 2590, m-Kresyl 853, p-Kresyl 2190, o-Chlorphenyl 1325, m-Chlorphenyl 917, p-Chlorphenyl 2400, Nonylensäure 1300, Nervonsäure 2710.

Die Geschwindigkeitskonstanten von Verbindungen mit gerader Kohlenstoffanzahl sind in der Reihe der Ölsäure- und Zimtsäureester, wie schon HARTEL beobachtet hatte, höher als die ihrer beiden Nachbarn mit ungerader. Die diesbezüglichen Kurven zeigen also einen Zickzackverlauf.

Bei den Ölsäureestern, wo wie erwähnt, hier ebenso wie von HARTEL ein aus Nickelformiat hergestellter Katalysator ohne Trägersubstanz verwendet wurde, sind die Unterschiede der auf den gleichen Wert für Ölsäure bezogenen Konstanten nicht beträchtlich, immerhin fällt es auf, daß HARTEL stets etwa höhere relative Werte findet.

Bei den Zimtsäureestern dagegen, wo HARTEL einen Nickelkieselgurkatalysator, ALBERT dagegen einen analog wie bei den Ölsäureestern bereiteten Katalysator verwendete, sind die HARTELschen Werte mit Ausnahme jenes für das zimtsaure Äthyl meist wesentlich — bei jenen für das zimtsaure Butyl und Isoamyl

sogar mehr als zweimal höher. Es ist somit das Verhältnis der Hydrierungsgeschwindigkeiten der Ölsäure zu jener der Zimtsäureester davon abhängig, ob der Nickelkatalysator mit oder ohne Trägersubstanz zur Anwendung gelangt und scheint sich im letzteren Falle zu Gunsten der Zimtsäureester zu verschieben, soweit man überhaupt bei der großen Unsicherheit dieser Werte Schlüsse ziehen kann.

Das Vorhandensein eines Benzolkerns wirkt bei gleicher C-Atomzahl verzögernd, wie der Vergleich der Konstante der Zimtsäure ( $71 \cdot 10^{-4}$ ) mit jener der Nonylensäure ( $130 \cdot 10^{-4}$ ) zeigt.

Sowohl in der Reihe der o-, m-, p-Kresyl- als auch der o-, m-, p-Chlorphenylester der Zimtsäure hat die Metaverbindung die geringste Hydrierungsgeschwindigkeit. Eine „sterische“ Hinderung kommt also hier jedenfalls nicht in Betracht: Der Eintritt von Cl und OH in Meta-Stellung verzögert somit hier, während er in Ortho- und Parastellung beschleunigt.

Mit Rücksicht auf den erwähnten Zickzackverlauf hat der eine von uns (K.) den andern veranlaßt, auch noch die Viskositäten und die Oberflächenspannungen der hier hydrierten Substanzen bei  $180^\circ$  zu messen<sup>5</sup>, um einen etwaigen Zusammenhang dieser physikalischen Konstanten mit den Koeffizienten der Hydrierungsgeschwindigkeit zu entdecken. Es konnte aber keinerlei Zusammenhang gefunden werden, denn in den vier diesbezüglich untersuchten Esterreihen nehmen auch bei  $100^\circ$  und  $180^\circ$  mit steigendem Molekulargewicht die Viskositäten stetig zu, die Oberflächenspannungen stetig ab.

Dagegen zeigen die spezifischen Dispersionsexaltationen ( $e$ ) der Zimtsäureester, wenn man sie als Funktionen der Kohlenstoffatomzahl der Ester in ein Koordinatensystem einträgt, zickzackförmig verlaufende Kurven ähnlich wie dies bei den Hydrierungsgeschwindigkeitskonstanten der Fall ist, nur daß die Ester mit gerader Kohlenstoffatomzahl nicht größere, sondern kleinere spezifische Dispersionsexaltationen als ihre beiden benachbarten Ester mit ungerader haben.

Es weisen somit die Zimtsäureester mit verhältnismäßig kleiner spezifischer Dispersionsexaltation eine verhältnismäßig große Hydrierungsgeschwindigkeit auf und umgekehrt die mit großen Werten für erstere kleine für letztere.

<sup>5</sup> Über diese Messungen zusammen mit solchen über die Dichten bei  $180^\circ$  und die Brechungsexponenten bei  $20^\circ$  wird Herr ALBERT demnächst an anderer Stelle berichten.

Der Einfluß der Verlängerung der Kohlenstoffatomkette bei den Säuren läßt sich aus dem vorliegenden Versuchsmaterial nicht klar erkennen, denn die Hydrierungsgeschwindigkeitskonstante der Nonylensäure ist etwas größer als die der Ölsäure, die der Nervonsäure  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$ , also einer Verbindung mit 24 C-Atomen ist dagegen wesentlich größer als die der Nonylensäure.

### Versuchsreihen.

Es bezeichnen  $t$  die Zeit in Minuten,  $a$  bzw.  $a-x$  die  $\text{cm}^3$  Wasserstoff die zu Beginn der Hydrierung bzw. zur Zeit  $t$  unter den gegebenen Versuchsbedingungen, d. h. bei der jeweiligen Raumtemperatur und 760 mm Druck, aufgenommen werden können, Kat. das Gewicht des verwendeten Katalysators mit dessen Nummer als Index in Gramm,  $k$  die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen, BRIGGSsche Logarithmen und Zeit in Minuten berechnete Konstante, wobei für den Anfangswert  $a$  der der ersten Zeitablesung vorangehende Wert einzusetzen ist,  $k_m$  den aus den Einzelwerten der  $k$  unter Berücksichtigung ihres proportional  $(t(a-x))^2$  gesetzten Gewichtes berechneten Mittelwert.

In den auszugsweise<sup>6</sup> mitgeteilten Versuchsreihen sind unter  $a-x$  die noch addierbaren  $\text{cm}^3$  Wasserstoff für die Bestimmung, von der ab gerechnet wurde ( $\alpha$ ), sowie für die erste ( $\beta$ ) und letzte ( $\gamma$ ) Bestimmung angegeben, unter  $t$  ist die Dauer der betreffenden Versuchsreihe in Minuten angeführt, wobei nach je 5 Minuten abgelesen wurde. Unter  $G$  ist der Gang der Koeffizienten angegeben, unter  $k$  der höchste und der niedrigste Wert in der Reihenfolge, in der sie gefunden worden sind.

### Vollständig mitgeteilte Versuchsreihen.

Nr. 21. Zimtsäure-Methylester.			Nr. 25. Zimtsäure-i-Amylester.		
$a=1453$	Kat <sub>5</sub> =0'5	$k_m \cdot 10^5=1235$	$a=1082$	Kat <sub>5</sub> =0'5	$k_m \cdot 10^5=1790$
$a-x$	$t$	$k \cdot 10^5$	$a-x$	$t$	$k \cdot 10^5$
1423			1033		
1223	5	1300	893	5	1280
1060	10	1290	738	10	1460
920	15	1265	593	15	1605
800	20	1250	460	20	1760
700	25	1235	355	25	1856
611	30	1225	255	30	2030
533	35	1225	161	35	2300
462	40	1230	90	40	2650
			41	45	3110

<sup>6</sup> In den diesbezüglichen Versuchsreihen der Arbeit von KAILAN und HARTEL l. c. S. 366—372 sind die Zahlen in den Rubriken  $\alpha$  und  $\beta$  mit einander verwechselt worden; unter  $\alpha$  müssen natürlich stets die höheren Zahlen stehen. Die  $k$  bedeuten ebenso wie hier die höchsten und niedrigsten Koeffizienten in der Reihenfolge, in der sie gefunden worden sind.

Nr. 28. Zimtsäure-Phenyläthylester.			Nr. 29. Zimtsäure-p-Cl-Phenylester.		
$\alpha=940$	$\text{Kat}_5=0\cdot5$	$k_m \cdot 10^5=855$	$\alpha=917$	$\text{Kat}_5=0\cdot5$	$k_m \cdot 10^5=2025$
$a-x$	$t$	$k \cdot 10^5$	$a-x$	$t$	$k \cdot 10^5$
920			900		
840	5	800	730	5	1840
769	10	800	587	10	1830
710	15	740	464	15	1920
651	20	755	355	20	2025
560	25	867	260	25	2160
497	30	885	178	30	2240
440	35	915	100	35	2700
381	40	962	—5	$\infty$	
342	45	955			
—10	$\infty$				

Nr. 30. Zimtsäure-o-Cl-Phenylester.			Nr. 31. Zimtsäure-m-Cl-Phenylester.		
$\alpha=917$	$\text{Kat}_5=0\cdot5$	$k_m \cdot 10^5=1128$	$\alpha=917$	$\text{Kat}_5=0\cdot5$	$k_m \cdot 10^5=782$
$a-x$	$t$	$k \cdot 10^5$	$a-x$	$t$	$k \cdot 10^5$
902			890		
802	5	1040	830	5	620
702	10	1100	768	10	640
631	15	1035	700	15	700
555	20	1055	639	20	720
486	25	1072	579	25	750
422	30	1100	530	30	752
362	35	1132	480	35	765
307	40	1170	437	40	772
252	45	1225	389	45	803
202	50	1300	355	50	800
			320	55	808
			282	60	832
			250	65	847

Nr. 32. Zimtsäure-o-Kresylester.			Nr. 33. Zimtsäure-m-Kresylester.		
$\alpha=1005$	$\text{Kat}_5=0\cdot5$	$k_m \cdot 10^5=2210$	$\alpha=1005$	$\text{Kat}_5=0\cdot5$	$k_m \cdot 10^5=724$
$a-x$	$t$	$k \cdot 10_5$	$a-x$	$t$	$k \cdot 10^5$
980			970		
780	5	2000	897	5	680
625	10	1960	820	10	730
487	15	2022	761	15	700
363	20	2150	698	20	725
255	25	2342	642	25	720
158	30	2640	590	30	720
80	35	3010	542	35	722
			496	40	724
			450	45	742
			412	50	744
			377	55	748
			345	60	748

Nr. 34. Zimtsäure-p-Kresylester.			Nr. 35. Nonylensäure.		
$\alpha=1005$	$Kat_5=0.5$	$k_m \cdot 10^5=1865$	$\alpha=1510$	$Kat_5=0.5$	$k_m \cdot 10^5=1105$
$\alpha-x$	$t$	$k \cdot 10^5$	$\alpha-x$	$t$	$k \cdot 10^5$
972			1450		
809	5	1600	1230	5	1300
662	10	1670	1090	10	1240
528	15	1765	971	15	1160
430	20	1765	861	20	1140
322	25	1932	760	25	1130
230	30	2009	678	30	1103
157	35	2260	600	35	1095
92	40	2550	537	40	1078
- 12	$\infty$		478	45	1072
			420	50	1078

Nr. 42. Nervensäure.		
$\alpha=648$	$Kat_5=0.5$	$k_m \cdot 10^5=1395$
$\alpha-x$	$t$	$k \cdot 10^5$
625		
535	5	1380
465	10	1300
393	15	1350
334	20	1370
290	25	1333
240	30	1390
205	35	1400
166	40	1440
136	45	1480
104	50	1550
83	55	1590

### Zusammenfassung.

Es werden die Hydrierungsgeschwindigkeiten mit 5—7% Nickel als Katalysator, hergestellt durch Reduktion von Nickel-formiat im Wasserstoffstrom bei 350°, von Öl- und Zimtsäure und ihren Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl- und n-Amyl-Estern sowie von zimtsaurem Phenyl-, Benzyl-, Phenyläthyl-, o-, m- und p-Kresyl-, o-, m- und p-Chlorphenyl und schließlich von Nonylen- und Nervensäure bei 180° gemessen und die monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten ( $k$ ) berechnet. Letztere stimmen bei der Ölsäure und ihren Estern innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit mit den von HARTEL mit einem auf gleiche Weise bereiteten Katalysator gefundenen überein. Bei der Zimtsäure und ihren Estern werden aber — außer beim Äthylester — durchwegs meist beträchtlich niedrigere Werte gefunden — und zwar selbst

## Auszugsweise mit-

Vers. Nr.	Kat. Nr.	Substanz	g-Kat.	t	a
1	1	Ölsäure . . . . .	0'5	60	843
2	2	Ölsäure . . . . .	0'7	55	843
3	2	Ölsäure . . . . .	0'7	80	847
4	2	Ölsäure . . . . .	0'5	80	843
5	2	Ölsäure . . . . .	0'5	75	853
6	2	Ölsäure . . . . .	0'5	45	843
7	2	Ölsaures Äthyl . . . . .	0'7	65	796
8	3	Ölsäure . . . . .	0'7	70	843
9	3	Ölsäure . . . . .	0'7	60	843
10	3	Ölsaures Methyl . . . . .	0'7	60	796
11	3	Ölsaures Äthyl . . . . .	0'7	70	760
12	4	Ölsäure . . . . .	0'7	60	843
13	4	Ölsaures n-Propyl . . . . .	0'7	55	727
14	4	Ölsaures n-Butyl . . . . .	0'7	70	695
16	4	Ölsäure . . . . .	0'7	60	843
17	4	Ölsaures n-Propyl . . . . .	0'7	50	727
18	5	Ölsäure . . . . .	0'7	60	843
19	5	Ölsäure . . . . .	0'5	60	843
20	5	Zimtsäure . . . . .	0'5	60	1648
22	5	Zimtsaures Äthyl . . . . .	0'5	70	1338
23	5	Zimtsaures n-Propyl . . . . .	0'5	55	1240
24	5	Zimtsaures n-Butyl . . . . .	0'5	80	1155
26	5	Zimtsaures Phenyl . . . . .	0'5	50	1080
27	5	Zimtsaures n-Benzyl . . . . .	0'5	50	1023
36	5	Zimtsaures i-Amyl . . . . .	0'5	45	1082
37	5	Zimtsaures n-Butyl . . . . .	0'5	80	1155
38	5	Zimtsaures Äthyl . . . . .	0'5	75	1338
39	5	Ölsäure . . . . .	0'5	75	853
40	5	Ölsäure . . . . .	0'5	70	843
41	6	Ölsäure . . . . .	0'5	55	843
43	6	Nervonsäure . . . . .	0'5	40	648
44	6	Nervonsäure . . . . .	0'5	55	648
45	6	Nervonsäure . . . . .	0'7	65	650



## geteilte Versuchsreihen.

$\alpha-x$			$k \cdot 10^5$		$k_m \cdot 10^5$	G
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$				
806	763	468	464	394	400	fallend
743	651	187	1176	1109	1113	fallend
799	716	104	984	1106	1092	steigend
767	691	98	906	1125	1000	steigend
819	728	101	1031	1210	1065	steigend
776	698	274	906	1005	1000	normal
717	659	224	772	755	762	fallend
778	696	161	984	977	893	normal
771	686	207	1020	860	905	normal
774	718	312	667	616	647	0
733	678	241	610	690	640	normal
806	741	296	760	650	690	normal
690	680	557	190	171	179	fallend
668	641	411	340	300	310	fallend
804	741	301	720	712	690	normal
700	685	565	200	186	191	fallend
759	688	232	860	857	858	normal
784	716	221	916	800	853	fallend
1500	1390	663	680	593	605	fallend
1261	1154	232	760	1005	870	steigend
1126	976	199	1260	1365	1310	schw. steigend
1125	1028	238	780	888	853	0
1070	950	311	1015	1090	1060	0
980	840	182	1340	1460	1365	steigend
997	860	33	1280	3290	1760	steigend
1123	1023	264	800	786	822	normal
1251	1141	243	800	950	857	steigend
798	728	184	800	925	810	normal
833	755	209	840	857	850	normal
825	765	475	640	435	513	fallend
551	460	112	1560	1605	1585	steigend
574	501	99	1240	1390	1300	steigend
569	504	98	1080	1175	1080	steigend

dann, wenn man in beiden Fällen auf den gleichen Ölsäurewert reduziert — als HARTEL mit Nickel auf Kieselgur beobachtet hatte. Es ist somit das Verhältnis der  $k$  der Zimtsäureester zu dem  $k$  der Ölsäure, davon abhängig, ob der Nickelkatalysator mit oder ohne Träger angewendet wird.

Trägt man die Werte der  $k$  und die Zahl der Kohlenstoffatome der zu hydrierenden Substanzen in ein Koordinatensystem ein, so erhält man einen zickzackförmigen Kurvenverlauf, wie schon HARTEL beobachtet hat, dergestalt, daß die Verbindungen mit gerader Kohlenstoffatomzahl stets höhere  $k$  haben als ihre beiden Nachbarn mit ungerader. Bei gleicher Kohlenstoffatomzahl wird die aromatische Verbindung mit Seitenkette langsamer hydriert als die aliphatische, denn das  $k$  der Zimtsäure ist kleiner als das der Nonylensäure.

Bei den Phenyl- bzw. Toluylestern der Zimtsäure verzögert der Eintritt von Chlor und Hydroxyl in Metastellung, während er in Ortho- und Parastellung beschleunigt.

Die Zimtsäureester mit verhältnismäßig kleiner spezifischer Dispersionsexaltation haben eine verhältnismäßig große Hydrierungsgeschwindigkeit.